



## **CHAPITRE 2**

# **REACTIONS ACIDO-BASIQUE EN SOLUTION AQUEUSE**

## 1. Couples acide/base

### 1.1. Les acides et les bases selon Bronsted

Un **acide** est une entité chimique, ion ou molécule, susceptible de **libérer** (céder) **un ou plusieurs proton(s)  $H^+$**  au cours d'une réaction chimique.

**Exemples:**  $H_2SO_4$ ,  $HSO_4^-$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ ,  $H_2O$ .

Une **base** est une entité chimique, ion ou molécule, susceptible de **recevoir** (fixer) **un ou plusieurs proton(s)  $H^+$**  au cours d'une réaction chimique.

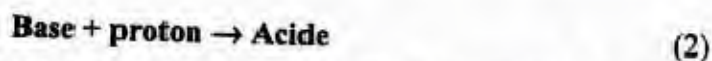
**Exemples:**

$CH_3COO^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ .

Lorsqu'un acide cède un proton, il se forme une nouvelle entité appelée la base conjuguée, cette réaction s'écrit :



Dès qu'une base capte un proton il se forme une nouvelle entité appelée l'acide conjugué, cette réaction s'écrit :

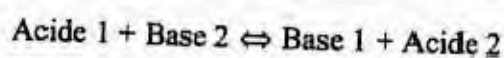
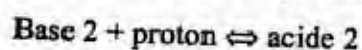
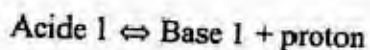


L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre constitue **un couple acide/base** (ou acido-basique).

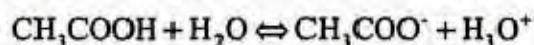
### 1.2. Réactions acido-basique

C'est une réaction d'**échange de proton** (ou réaction de neutralisation) qui se produit lorsqu'un **donneur** de proton (acide) est en présence d'un **accepteur** de proton (base).

En solution aqueuse, deux couples acido-basiques pourront réagir selon la réaction générale :



**Exemple :** Réaction de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dans l'eau :



Cette réaction fait intervenir deux couples acide-base :  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.2.1. Réaction acide-base dans l'eau

Il existe dans l'eau pure, en l'absence de tout acide ou de toute base en solution, un équilibre acido-basique dans lequel l'eau, composé *amphotère*, joue à la fois les deux rôles :

**Rôle acide :**  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$  couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

**Rôle basique :**  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$  couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

**Bilan :**  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (3)

C'est la réaction d'*autoprotolyse* de l'eau.

### 1.2.2. Produit ionique de l'eau

La constante d'équilibre correspondante à la réaction d'autoprotolyse de l'eau est :

$$k = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (4)$$

On peut considérer que  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{cte}$ . On aura :

$$k_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (5)$$

$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  est appelé *produit ionique de l'eau*. A  $25^\circ\text{C}$  (298 K),  $k_e = 10^{-14}$ .

**Remarque :**  $k_e$  ne dépend que de la température.

## 1.3. Notion de pH

Le pH d'une solution est défini comme étant le *cologarithme décimal* du nombre exprimant la concentration de cette solution en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  :

$$\text{pH} = \text{colg}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (6)$$





**Remarque 1 :**  $[H_3O^+]$  et  $[OH^-]$  doivent toujours l'équilibre de dissociation de l'eau.

Ainsi le pH de l'eau pure est égal à 7.

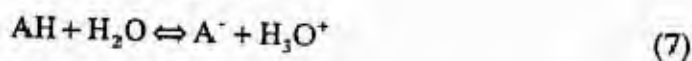
- Si la solution est acide, on aura :  $pH < 7$ .

**Remarque 2 :** L'échelle du pH varie de 0 à 14.

### 1.3.1. Force des acides et des bases

#### a) Notion de force

Lorsqu'on dissout un acide dans l'eau, il s'établit l'équilibre :



où le couple  $AH/A^-$  est opposé au couple  $H_3O^+/H_2O$ .

A l'équilibre (7) correspond la constante d'équilibre  $K_a$  telle que :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad (8)$$

$K_a$  est appelé constante d'acidité du couple  $AH/A^-$ .  $K_a$  ne dépend que de la température.

**Remarque :** Par commodité on remplace, souvent dans les calculs,  $K_a$  par son  $pK_a$  :

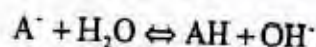
$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad (9)$$

Un acide est d'autant plus fort que son  $K_a$  (*toujours positif*) est grand et que son  $pK_a$  (*positif ou négatif*) est plus petit en valeur algébrique.

#### b) Relation entre $pK_a$ et $pK_b$

Considérons l'équilibre précédent :  $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$  ;  $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

Si on considère l'équilibre d'hydratation de  $A^-$ , on aura :



$$K_b = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} \quad (10)$$

$K_b$  est la constante de basicité.

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \cdot \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_e \quad (11)$$

A 25°C, on a :

$$pK_a + pK_b = 14$$

(12)

### c) Classement quantitatif des acides et des bases selon leur pKa dans l'eau

L'ion  $H_3O^+$  est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau. De même  $OH^-$  est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau. L'échelle des pKa est limitée entre 0 et 14 pour les couples acide/bases faibles.

Force croissante de la base ↑		pKa à 25°C		Force croissante de l'acide ↓
	$HO^-$	14	$H_2O$	
	$CO_3^{2-}$	10,3	$HCO_3^-$	
	$NH_3$	9,2	$NH_4^+$	
	$HCO_3^-$	6,35	$CO_2, H_2O$	
	$CH_3COO^-$	4,8	$CH_3COOH$	
	$HCOO^-$	3,7	$HCOOH$	
	$H_2O$	0	$H_3O^+$	

### 1.3.2. pH des solutions d'acides, de bases et de sels

#### a) pH d'une solution aqueuse d'acide fort

Considérons la dissociation, dans l'eau, de l'acide fort HA ( $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $HCl$ , ...) telle que :



Etat initial	$C_0$	0	0
Etat final	0	$C_0$	$C_0$
De même	$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$		

*Le calcul du pH revient à connaître la quantité des ions  $H_3O^+$  présente en solution.*

Les espèces *ioniques* présentes sont :  $A^-$ ,  $OH^-$  et  $H_3O^+$ .



L'application de la conservation de la matière (C.M.) et l'électroneutralité de la solution (E.N.S.) à l'équilibre (13) donne :

$$\text{C.M.} \quad [A^-] = C_0 \quad (14)$$

$$\text{E.N.S.} \quad [A^-] + [OH^-]_{H_2O} = [H_3O^+]_{\text{total}} \quad (15)$$

$$\text{Produit ionique de l'eau :} \quad [H_3O^+][OH^-] = K_e \quad (16)$$

$$\text{La relation (16) donne :} \quad [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \quad (17)$$

$$\text{La relation (15) devient :} \quad C_0 + \frac{K_e}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] \quad (18)$$

### i) Cas des solutions aqueuses d'acide fort à $pH \leq 6,5$

Dans ce cas, on peut négliger la concentration des ions  $OH^-$  provenant de l'eau devant  $C_0$  et l'équation (18) devient :

$$C_0 = [H_3O^+] \text{ et } pH = -\log_{10} C_0$$

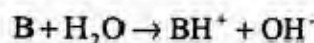
### ii) Cas des solutions aqueuses d'acide fort très diluées $C_0 < 3.10^{-7} \text{ M}$ ( $pH > 6,5$ )

On résout l'équation (18) qui est une équation du second ordre, dont la racine positive est :

$$[H_3O^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2} \quad (19)$$

### b) pH d'une solution aqueuse de base forte

C'est le cas des bases telles que NaOH, KOH, etc.



$$\text{Etat initial} \quad C_0 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Etat final} \quad 0 \quad C_0 \quad C_0$$

En raisonnant de la même manière que pour les acides, on a :

$$\text{C.M.} \quad [BH^+] = C_0 \quad (20)$$

$$\text{E.N.S.} \quad [H_3O^+]_{H_2O} + C_0 = [OH^-] \quad (21)$$

$$\text{et le produit ionique :} \quad [H_3O^+][OH^-] = K_e \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]}$$

$$\text{On a :} \quad \frac{K_e}{[OH^-]} + C_0 = [OH^-] \quad (22)$$

### i) Cas des solutions aqueuses basiques ( $C_0 > 3.10^{-7} \text{ M}$ )

C'est le cas des solutions basiques dont le pH est supérieur ou égal à 7,5. Dans ce cas, on peut négliger la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'équilibre de dissociation de l'eau devant  $C_0$ . La relation (21) devient :

$$C_0 = [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{C_0}$$

$$\text{pH} = 14 + \log C_0 \quad (23)$$

### ii) Cas des solutions basiques ( $C_0 < 3.10^{-7} \text{ M}$ )

C'est le cas des solutions très diluées dont le pH est compris entre 7 et 7,5 ( $7 < \text{pH} < 7,5$ ).

On résout l'équation (22). La racine positive de cette équation est :

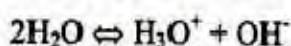
$$[\text{OH}^-] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2} \quad (24)$$

ou bien

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2K_e}{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}$$

### c) pH d'une solution aqueuse d'acide faible

Considérons la dissociation, dans l'eau, de l'acide faible HA telle que :



A l'équilibre (25) est associé la constante d'acidité  $K_a$  telle que :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} \quad (26)$$

où les concentrations des espèces de l'équation (26) sont les concentrations à l'équilibre.

En appliquant la conservation de la matière et l'électroneutralité à l'équilibre (25), on obtient :

$$\text{C.M.} \quad C_0 = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (27)$$

$$\text{E.N.S.} \quad [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (28)$$

En solution acide, on a :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ , on néglige alors les ions  $\text{OH}^-$  provenant de l'équilibre d'autoprotolyse.

$$\text{La relation (28) devient :} \quad [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (29)$$



On remplace dans (27), on obtient :  $[HA] = C_0 - [H_3O^+]$  (30)

On obtient :  $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0 - [H_3O^+]}$  (31)

$\Rightarrow [H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_aC_0 = 0$  (32)

La racine positive de l'équation (32) est :  $[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC_0}}{2}$  (33)

#### Cas d'un acide faiblement dissocié

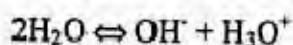
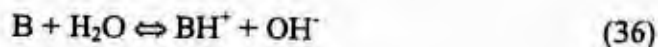
L'acide est faiblement dissocié si  $\frac{K_a}{C_0} \ll 10^{-2}$ . Dans ce cas, on peut négliger  $[H_3O^+]$  devant

$C_0$  ; la relation (31) devient :  $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_aC_0}$  (34)

ou encore  $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0)$  (35)

#### d) pH d'une solution aqueuse de base faible

Soit B la monobase de concentration  $C_0$ . On a :



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (37)$$

C.M.  $[BH^+] + [B] = C_0$  (38)

E.N.S.  $[BH^+] + [H_3O^+]_{H_2O} = [OH^-]$  (39)

La solution est basique, on néglige les ions  $H_3O^+$  provenant de l'équilibre d'autoprotolyse de

l'eau. On obtient :  $\frac{K_e}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{C_0 - [OH^-]}$  (40)

Connaisant  $K_e$ ,  $K_a$  et  $C_0$ , on peut calculer  $[OH^-]$

#### Cas d'une base faiblement dissociée

Dans ce cas, on néglige la concentration des ions  $OH^-$  devant  $C_0$ . La relation (40) devient :

$$\frac{K_e}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{C_0} \Rightarrow [OH^-]^2 = \frac{K_e}{K_a} C_0$$



$$\frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2} = \frac{K_e}{K_a} C_0 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_e}{C_0}}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_0) \quad (41)$$

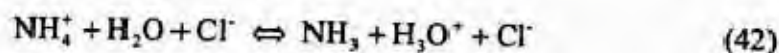
### 1.3.3. pH d'une solution aqueuse de sel

#### a) Sel d'acide fort et de base forte

C'est le cas du chlorure de sodium NaCl. En présence de l'eau, NaCl se dissocie en ions  $Na^+$  et  $Cl^-$ . Ces ions ne réagissent pas avec l'eau. Le pH d'une telle solution est celui de l'eau pure :  $pH = 7$ .

#### b) Sel d'acide fort et de base faible

C'est le cas du sel  $NH_4Cl$ . En contact avec l'eau  $NH_4Cl$ , se dissocie en ions libres hydratés  $NH_4^+$  et  $Cl^-$ .  $NH_4^+$  se trouve en présence de deux bases  $H_2O$  et  $Cl^-$ . Comme l'eau est une base plus forte que  $Cl^-$ , il s'établit l'équilibre suivant :

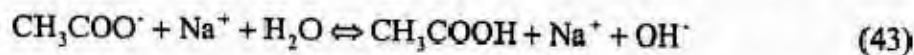


Le pH d'une telle solution est celui d'un acide faible :  $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_s)$

$C_s$  étant la concentration initiale de  $NH_4Cl$ .  $K_a$  est la constante d'acidité du couple  $NH_4^+/NH_3$ .

#### c) Sel d'acide faible et de base forte

C'est le cas, par exemple, d'acétate de sodium  $CH_3COONa$ . L'équilibre d'hydrolyse s'écrit :



$Na^+$  n'intervient pas (acide trop faible). L'acétate de sodium, en solution aqueuse, se

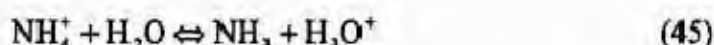
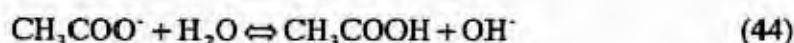
comporte comme une base faible :  $pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_s)$

$K_a$  est la constante d'acidité du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ .

#### d) Sel d'acide faible et de base faible

C'est le cas du composé ionique  $CH_3COONH_4$ , qui en se dissociant dans l'eau fournit des ions se comportant comme acide faible et base faible.

Les réactions d'hydrolyse de ces ions s'écrivent :



La constante d'acidité  $K_{a1}$  de l'équilibre (44) est :  $K_{a1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

La constante d'acidité  $K_{a2}$  de l'équilibre (45) est :  $K_{a2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (46)$$

On considère que :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3]$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+]$

On obtient :

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$\Rightarrow$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad (47)$$

**Remarque 1 :** Le pH d'une solution aqueuse de sel d'acide faible et de base faible dépend seulement des valeurs des constantes  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  relatives aux deux couples acide/base.

**Remarque 2 :** Si  $K_{a1} \cdot K_{a2} > 10^{-14}$ , la solution sera acide. Dans le cas contraire, la solution sera basique.

### 1.3.4. pH des solutions tampon

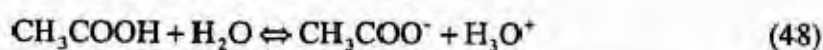
#### a) Définition et composition

Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas ou peu lors d'un ajout d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution.

Les solutions tampon sont constituées d'un mélange d'acide faible et de sel de cet acide faible et de base forte ou bien d'un mélange de base faible et de sel de base faible et d'acide fort.

#### b) Mélange tampon : acide faible et sel d'acide faible et de base forte

Prenons par exemple le mélange  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ , de concentration respective  $C_a$  et  $C_b$ . L'équilibre de dissociation dans l'eau de l'acide acétique est :





$$\text{C.M.} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_a + C_s \quad (49)$$

$$\text{E.N.S.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (50)$$

**Approximation:** On néglige  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  devant  $C_a$  et  $C_s$ , la relation (49) devient :

$$[\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s \quad (51)$$

$$\text{La relation (49) devient :} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a \quad (52)$$

$$\text{On a :} \quad K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

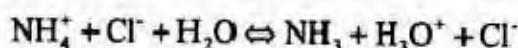
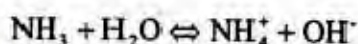
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{sel}]}{[\text{acide}]} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{sel}]}{[\text{acide}]} \quad (53)$$

### c) Mélange tampon : base faible et sel de base faible et d'acide fort

**Exemple :**  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

à  $t = 0$   $C_b$   $C_s$

Dans l'eau, on aura présence des deux équilibres :



$$\text{C.M.} \quad [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = C_b + C_s$$

$$\text{E.N.S.} \quad [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

De la même façon que précédemment, on néglige la concentration des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  devant  $C_b$  et  $C_s$ . La relation d'électroneutralité devient :

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= [\text{Cl}^-] = C_s \\ \Rightarrow [\text{NH}_3] &= C_b \end{aligned}$$

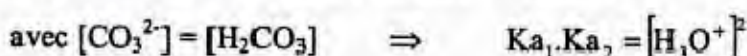
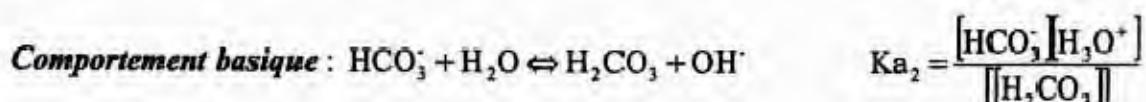
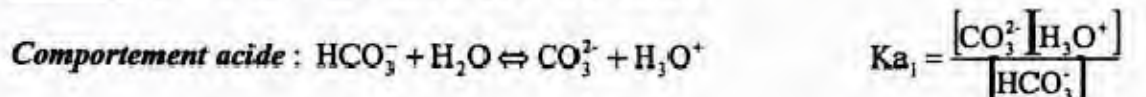
On remplace les concentrations trouvées dans la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  :

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{C_b[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_s} \\ \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \cdot \frac{C_s}{C_b} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{C_b}{C_s} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{base}]}{[\text{sel}]} \end{aligned}$$

### 1.3.5. pH d'une solution d'ampholyte

Un **ampholyte** est une entité ayant en solution aqueuse un comportement d'acide faible et de base faible.

**Exemple** : La dissociation dans l'eau du sel  $\text{NaHCO}_3$  :



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad (54)$$

**Remarque** : Le pH d'une solution d'ampholyte est indépendant de la concentration en sel.

### 1.3.6. pH d'un mélange d'acides

#### a) pH du mélange d'acides forts

Soit une solution constituée d'un mélange de deux acides forts.

$V_1$  et  $C_1$  sont le volume et la concentration de l'acide  $\text{HX}_1$ .  $V_2$  et  $C_2$  correspondent au volume et à la concentration de l'acide  $\text{HX}_2$ . Calculons le pH du mélange.

On a :

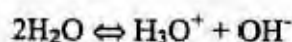
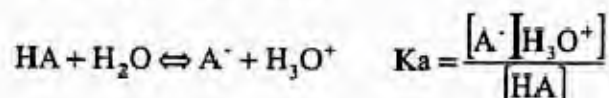
$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{mélange}}} = C_1 V_1 + C_2 V_2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mélange}} = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\text{pH}_{\text{mélange}} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mélange}} = -\log\left(\frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}\right) \quad (55)$$

#### b) pH du mélange d'acide fort et d'acide faible

Considérons le mélange de deux solutions d'acide fort  $\text{HX}$  de concentration  $C_1$  et d'acide faible  $\text{HA}$  de concentration  $C_2$  tel que :  $\text{HX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{X}^- + \text{H}_3\text{O}^+$





C.M.

$$\begin{cases} [X^-] = C_1 \\ [HA] + [A^-] = C_2 \end{cases}$$

E.N.S.

$$[H_3O^+] = [A^-] + [X^-] + [OH^-]$$

La solution étant acide, on néglige la concentration des ions  $OH^-$  devant  $C_1$  et  $C_2$  :

$$[H_3O^+] = [A^-] + C_1 \Rightarrow [A^-] = [H_3O^+] - C_1$$

$$[HA] = C_2 + C_1 - [H_3O^+]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+][H_3O^+] - C_1}{C_1 + C_2 - [H_3O^+]}$$

On obtient une équation du second ordre :  $[H_3O^+]^2 + [H_3O^+](K_a - C_1) - K_a(C_1 + C_2) = 0$

## 2. Dosages acido-basique

### 2.1. Principe

La **neutralisation** d'un acide par une base (ou inversement) une base par (un acide) consiste à mettre en évidence des quantités équivalentes de l'acide et de la base.

**Remarque 1** : La courbe de titrage pH-métrique est la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume  $V_s$  de solution **titrante** versée.

**Remarque 2** : La courbe de titrage pH-métrie peut être étudiée en fonction de  $x$  ( $pH = f(x)$ )

telle que :  $x = \frac{V}{V_e}$  ; où  $V$  et  $V_e$  se réfèrent respectivement au volume de la solution titrante et

au volume au point d'équivalence.

La figure ci-dessous montre le titrage pH-métrique de l'acide éthanoïque par l'**hydroxyde de sodium NaOH**.

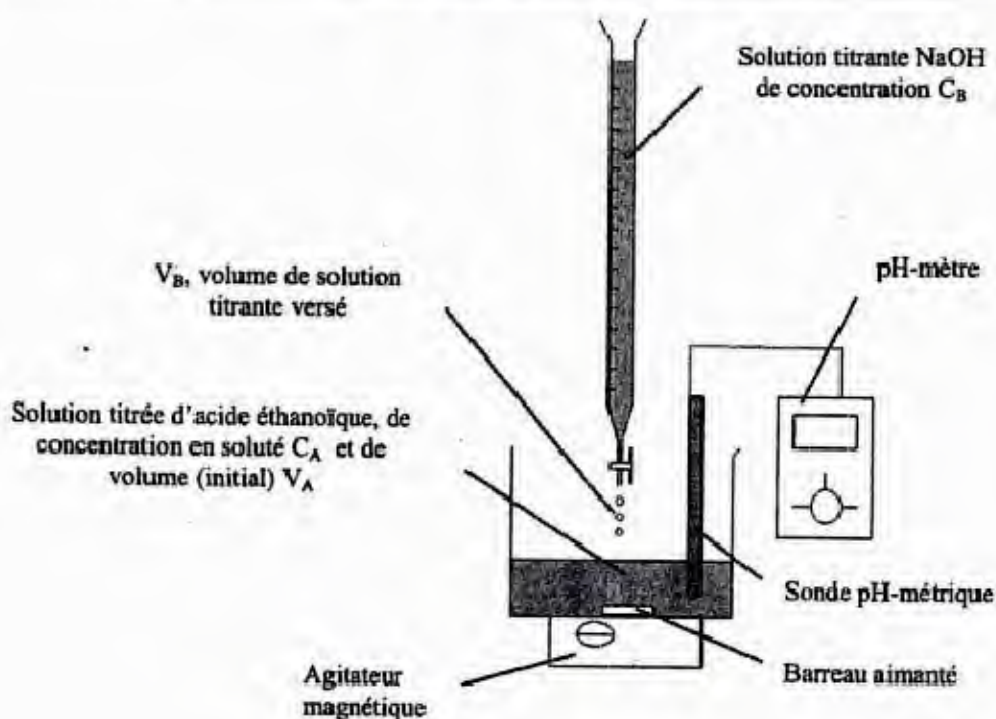


Figure 1 : Dispositif expérimental du titrage pH-métrique.

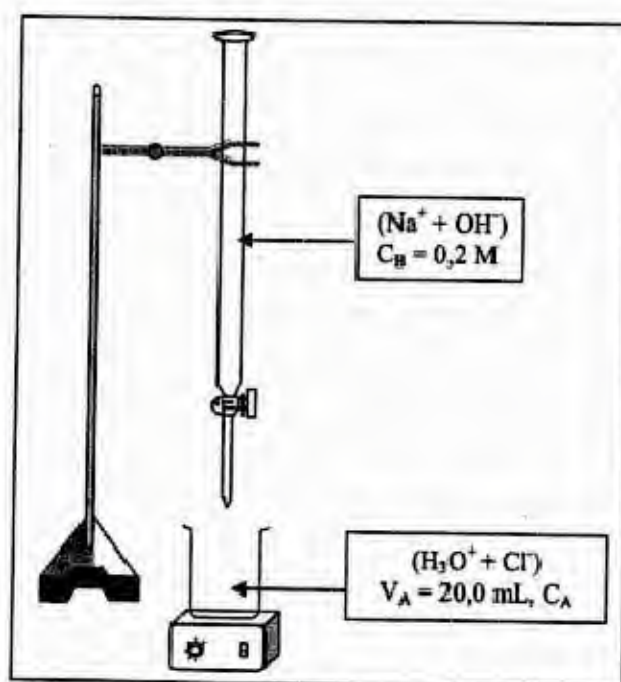


Figure 2 : Montage expérimental du TP alcalimétrie.



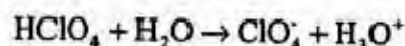


## 2.2. Dosage d'un acide fort par une base forte

Nous étudions la neutralisation de  $10 \text{ cm}^3$  d'une solution *décimolaire* d'acide fort  $\text{HClO}_4$  par une solution d'hydroxyde de sodium  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

a)  $x = 0$

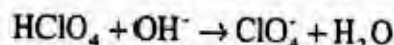
L'acide est seul. La réaction est celle de  $\text{HClO}_4$  avec l'eau :



Le pH est celui d'un acide fort.  $\text{pH} = -\log_{10} C_0 = -\log_{10} 10^{-1} = 1$ .

b)  $0 < x < 1$

On est avant le point d'équivalence. Dans ce cas, la réaction est :



On est toujours en présence d'un excès d'acide  $\text{HClO}_4$ .

$$[\text{Na}^+]_{\text{eq}} = \frac{C_1 V}{V + V_0}$$

$V_0$  : Volume initial de la solution à titrer ;

$C_1$  : Concentration de la solution titrante ;

$V$  : Volume de la solution titrante.

$$[\text{ClO}_4^-]_{\text{eq}} = \frac{C_0 V_0}{V + V_0}$$

E.N.S.

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}_4^-] + [\text{OH}^-]$$

Le milieu est acide, on néglige la concentration des ions  $\text{OH}^-$  devant celle des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} - \frac{C_1 V}{V + V_0}$$

En introduisant  $x$ , l'équation ci-dessus devient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} (1 - x)$$

$$\text{On pose } C = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \Rightarrow \text{pH} = -\log_{10} C(1 - x)$$

c)  $x = 1$

On est au point d'équivalence. Dans ce cas la relation précédente d'électroneutralité devient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

C'est le cas du sel d'acide fort et de base forte,  $\text{pH} = 7$ .

d)  $x > 1$

Après le point d'équivalence, il y a un excès de NaOH. Le pH est supérieur 7.

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_1 V}{V + V_0} - \frac{C_0 V_0}{V + V_0} = \frac{1}{V + V_0} (C_1 V - C_0 V_0) = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} (x - 1) = C(x - 1)$$

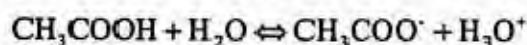
$$\text{pH} = 14 + \log_{10} C(x - 1)$$

### 2.3. Dosage d'un acide faible par une base forte

Nous prenons comme exemple la neutralisation de l'acide acétique par KOH.

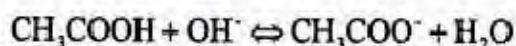
a)  $x = 0$

La réaction au départ est celle de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  avec l'eau :



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_0) ; \text{ après avoir vérifié que } \frac{K_a}{C_0} \leq 10^{-2}.$$

b)  $0 < x < 1$



**Remarque 1 :** La solution contient l'acide non neutralisé ainsi que sa base conjuguée. Le mélange est une solution *tampon*.

A l'instant initial

$$V_0 C_0 \quad 0 \quad 0$$

A l'instant t

$$C_0 V_0 - C_1 V \quad C_1 V$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C_1 V [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0 V_0 - C_1 V}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_0 V_0 - C_1 V}{C_1 V} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10} \frac{x}{1-x}$$



**Remarque 2 :** A la demi-neutralisation ( $x = \frac{1}{2}$ ), on a  $pH = pK_a$ .

c)  $x=1$

A la neutralisation, tout l'acide est transformé en sa base conjuguée  $CH_3COO^-$ . Le pH est

celui d'une base faible :

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \left( pK_a + \log \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_{eq}} \right)$$

d)  $x>1$

Après le point d'équivalence, on a un excès de soude. Le pH est celui d'une base forte :

$$[OH^-] = \frac{C_1 V - C_0 V_0}{V + V_0} = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} (x - 1)$$

$$\Rightarrow pH = 14 + \log_{10} C(x - 1)$$

### 3. Indicateur coloré

#### 3.1. Définition

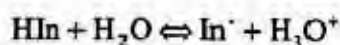
Un indicateur coloré est une espèce chimique qui existe sous deux formes de couleur différente (on appellera  $HIn$  la forme acide et  $In^-$  la forme basique).

**Remarque 1 :** Le flacon d'indicateur coloré contient le mélange des deux espèces ( $HIn$  et  $In^-$ ). La couleur que l'on observe dépend du pH de la solution.

**Remarque 2 :** L'indicateur coloré permet de caractériser l'acido-basicité de la solution dans lequel il est ajouté.

#### 3.2. Equilibre dans l'eau

L'équilibre entre les deux formes acide et base conjuguée de l'indicateur est représenté par :



La constante d'équilibre acido-basique  $K_{In}$ , constante de dissociation de l'indicateur, s'écrit :

$$K_{In} = \frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]}$$

La forme acide et sa base conjuguée ont des couleurs différentes. La solution prendra la couleur de la forme qui prédomine déterminée par le pH de la solution.

- si  $\text{pH} < \text{pK}_{\text{In}}$  ; la solution prend la couleur de la forme acide
- si  $\text{pH} > \text{pK}_{\text{In}}$  ; la solution prend la couleur de la forme basique
- si  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}}$  ; alors  $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$  et on a un mélange des 2 couleurs acide et basique, c'est la zone de virage de l'indicateur

### 3.3. Choix de l'indicateur coloré

On choisit l'indicateur coloré de manière que la détermination du point équivalent soit la plus précise possible. En effet, le point équivalent doit se situer dans la zone de virage de couleur de l'indicateur.

### 3.4. Domaine de virage d'un indicateur de pH

Pour un pH voisin de la valeur du  $\text{pK}_{\text{In}}$ , les 2 couleurs sont présentes simultanément. On considère que l'on peut distinguer ces 2 couleurs dès que la concentration de l'une des 2 formes est 10 fois supérieure à celle de l'autre. Par exemple :

- $[\text{HIn}] = 10 \times [\text{In}^-]$  ceci est réalisé si  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} - 1$
- $10 \times [\text{HIn}] = [\text{In}^-]$  ceci est réalisé si  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} + 1$

On considère donc que la zone de virage (non distinction des 2 couleurs) est située dans le domaine :  $\text{pK}_{\text{In}} - 1 < \text{pH} < \text{pK}_{\text{In}} + 1$ .

Le tableau 1 rassemble les propriétés de quelques indicateurs colorés.

### 3.5. Papier pH

Le papier pH est un papier spécial qui est imbibé d'un indicateur universel. Lorsqu'un morceau de papier pH est trempé dans une solution, il prend la tonalité correspondant au pH du milieu.





Figure 3 : Papier pH.

**Remarque :** Le papier pH est très utilisé dans les laboratoires de chimie, mais également dans le cabinet des médecins généralistes qui l'utilisent, par exemple, pour vérifier l'acidité de l'urine.

Tableau 1 : Exemples d'indicateurs de pH.

Indicateur	Couleur		$pK_{in}$	Domaine de pH
	Acide	Base		
Bleu de Thymol - 1 <sup>ère</sup> zone	rouge	jaune	1,5	1,2 – 2,8
Orange de Méthyle	rouge	jaune	3,7	3,2 – 4,4
Vert de Bromocrésol	jaune	bleu	4,7	3,8 – 5,4
Rouge de Méthyle	jaune	rouge	5,1	4,8 – 6,0
Bleu de Bromothymol	jaune	bleu	7,0	6,0 – 7,6
Rouge de Phénol	jaune	rouge	7,9	6,8 – 8,4
Bleu de Thymol - 2 <sup>ème</sup> zone	jaune	bleu	8,9	8,0 – 9,6
Phénolphthaléine	Incolore	fuchsia	9,4	8,2 – 10,0



ETUSUP.com

Programmmation  
**Cours**  
Electricité  
Physique  
Résumés  
Analyse  
Livres  
**Exercices**  
Contrôles Continus  
Langues  
Thermodynamique  
Multimedia  
**Divers**  
Economie  
Travaux Dirigés  
Chimie Organique  
Informatique  
Optique  
Chimie  
Diapo  
Algèbre  
Corrigés  
Mathématiques  
Mécanique  
Travaux Pratiques  
Droit

et encore plus..